

ПОДХОДЫ К ПОСТРОЕНИЮ ЦВЕТОВЫХ ШКАЛ. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ВИЗУАЛЬНОГО ТЕСТИРОВАНИЯ¹

Е.А. Решетняк

Кафедра химической метрологии, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков 61077, Украина.

Визуальные тест-методы анализа относятся к простым и дешевым методам обнаружения и определения аналитов в различных объектах. О присутствии определяемого компонента судят, чаще всего, по изменению окраски тест-средства после взаимодействия его с анализируемым раствором [1-3]. Для количественной оценки содержания аналита используют цветовую шкалу сравнения — набор тест-образцов, отвечающих точно известным концентрациям аналита. Шкалу готовят либо непосредственно перед тестированием, либо используют компьютерное изображение шкалы, которое получают предварительным сканированием окрашенных тест-образцов [4], либо применяют цветовую шкалу, созданную методом компьютерной имитации [5] или типографским способом [2, 6]. Анализ без приготовления градуировочной шкалы проводят только в том случае, если цвет и интенсивность окраски сорбата хорошо воспроизводятся.

Концентрация определяемого компонента на цветовой шкале увеличивается не в арифметической, а в геометрической прогрессии. Это связано с восприятием цвета человеческим глазом и экспоненциальной зависимостью характеристик цвета от концентрации аналита. Коэффициент геометрической прогрессии, равный отношению соседних концентраций на шкале, $q=c_{n+1}/c_n$, в основном выбирают равным двум, реже — трем. Но есть и другие подходы. Геометрическая прогрессия с коэффициентом $q=1.19$ была выбрана в результате статистической коррекции градуировочной шкалы для визуального экспресс-определения нитратов в сельскохозяйственных объектах с использованием блистерных капельно-таблетных средств [7], а для определения фосфатов — шкала с $q=1.41$ [8]. При создании цветовой шкалы на основе реагентных растворов рекомендовано изменять концентрацию аналита в растворах в геометрической прогрессии с $q=1.2-1.5$ [9]. В работе [10] предложено строить шкалу в соответствии с рядом Фибоначчи. В этом случае каждая последующая концентрация на шкале равна сумме двух предыдущих концентраций, прогрессия асимптотически приближается к геометрической с коэффициентом $q=1.618$.

С начала 90-х годов прошлого столетия В.М. Иванов с сотр. используют метод цветометрии для инструментальной оценки изменения цвета с целью создания

¹По материалам докладов, сделанных 29 сентября 2009 г. на III Всероссийской конференции «Аналитика России» (Краснодар) и 17 декабря 2009 г. на городском научно-практическом семинаре «Современные проблемы химического анализа и контроля качества» (Харьков).

равноконтрастных цветовых шкал на основе непрозрачных сорбентов (кремнеземов, силикагелей, бумаги, ионитов) [11-16]. Из спектров диффузного отражения вычисляют цветовые характеристики в равноконтрастной колориметрической системе CIE (1976 г.), основанной на использовании преобразованных координат цвета L , A и B [17]. В качестве основного аналитического параметра для регистрации изменения цвета модифицированных сорбентов используют общее цветовое различие или разнооттеночность (ΔE), которое изменяется в диапазоне значений 0-100 усл. ед. Одной единице ΔE соответствует один порог цветоразличения, поэтому значения концентраций тестируемого аналита, наиболее точно фиксируемые глазом человека, выбирают в соответствии с определенным шагом ΔE . Для восприятия человеком цвета с поверхности сорбента (в варианте отражения) В.М. Иванов рекомендует создавать тест-шкалы с шагом $\Delta E \geq 10$ [13, 15]. Этот критерий был сформулирован на основании указанного в [8] «предела чувствительности человеческого глаза» — глаз надежно ощущает разницу в интенсивности световых потоков при их отличии приблизительно на 10%. Шаг $\Delta E = 10$ и составляет 10% от общего диапазона значений ΔE .

Получив экспериментальную зависимость ΔE от концентрации определяемого компонента (c), строят цветовую шкалу с постоянным шагом $\Delta E = 10$, при этом считают, что погрешность тест-методики сводится к минимуму и созданная шкала будет различаться глазом любого человека [14, 15]. Содержание аналита в тест-образцах на шкале должно изменяться в геометрической прогрессии, поскольку зависимость $\Delta E(c)$ имеет вид логарифмической кривой. За предел определения принимают концентрацию аналита, для которой $\Delta E = 10$ по отношению к исходному образцу ($c = 0$) [13]. Используя такой подход, были приготовлены цветовые шкалы на основе силохромов для визуального определения урана(VI) с 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом [12] и Co(II), Pd(II), U(VI) с 4-(2-тиазолилазо)-резорцином [14]; созданы шкалы на основе кремнеземов для тест-определения Zn(II), Cd(II), Pb(II) с 1,10-фенантролином в присутствии бромфенолового синего [18]; Pb(II), Zn(II) с ксиленоловым оранжевым [19]; гидразина, аскорбиновой кислоты, адреналина, P(V), Si(IV) и Sb(III) с иммобилизованными гетерополикислотами [20]. При изменении общего цветового различия на 10 усл. ед. концентрация аналитов на шкалах увеличивалась в 2-3 раза.

Однако критерий $\Delta E = 10$ оказался не достаточно строгим для визуально наблюдаемого различия окраски соседних тест-образцов на шкале. При двукратном увеличении концентрации на цветовой шкале для тест-определения Al(III) с хромазуролом S, иммобилизованным на хроматографической целлюлозной бумаге, общее цветовое различие изменялось на 5-7 усл. ед. в зависимости от концентрации алюминия [5]. Авторы [10] утверждают, что значение $\Delta E = 5$ является естественной границей цветового восприятия глаза, если шкала построена в соответствии с рядом Фибоначчи. Такую шкалу использовали для сорбционно-колориметрического

определения перхлоратов с тионином на пенополиуретане, более 90% наблюдателей различали синюю окраску соседних образцов шкалы.

Таким образом, до сих пор нет единого подхода к построению цветовой шкалы, и не ясно, какой критерий соответствует граничному восприятию человеком цвета сорбата.

Метрологические характеристики методики и результат визуального тест-определения напрямую связаны с используемой цветовой шкалой. Содержание аналита в контрольном образце оценивают, учитывая правило: если окраска контрольного образца является промежуточной относительно реперных точек шкалы, то ему приписывают концентрацию, равную середине диапазона, т.е., если неизвестная концентрация компонента в пробе c_x попадает между n и $n+1$ членами ряда, то $c_x = (c_n + c_{n+1}) / 2$. В этом случае относительную погрешность определения, названную максимальной [6], оценивают как: $s_r = \Delta c / c = (c_{n+1} - c_n) / (c_{n+1} + c_n)$, где $\Delta c = (c_{n+1} - c_n) / 2$. В ряду геометрической прогрессии с коэффициентом $q=2$ величина s_r составит 33%, а в ряду с $q=3$ — 50% (без учета вклада в погрешность других факторов). Однако автор [6] не указывает, какова будет точность результата тестирования, если окраска контрольного образца совпадет с окраской реперной точки шкалы.

По уровню погрешности визуальные методы анализа относят к полуколичественным методам определения, но в некоторых публикациях можно встретить более низкие оценки относительной погрешности тест-определения, например, 10% при $N=5$ [5] или 4-6% (без указания числа параллельных измерений) [1, с. 96; 104].

Для вычисления дисперсии, стандартного отклонения, доверительного интервала результата тестового анализа рекомендуют [3] использовать формулы, привычные для инструментального анализа. Правомочна ли такая статистическая обработка результатов, если они получены на основе цветовой шкалы, построенной в геометрической прогрессии? Будут ли случайные погрешности результата описываться функцией нормального распределения?

Изучение вопросов, связанных с выбором оптимальной цветовой шкалы сравнения и представлением результатов тест-определения на основе выбранной шкалы, явилось целью настоящей работы.

Для исследования было выбрано шесть тест-систем на основе сорбентов разной природы: пенополиуретана (ППУ), реагентной индикаторной бумаги (РИБ), желатиновой пленки. Выбраны разного цвета продукты гетерофазных реакций: голубые и красные тиоцианатные комплексы ионов Co^{2+} и Fe^{3+} , сорбирующиеся из раствора на белые таблетки ППУ; красно-коричневый комплекс Co^{2+} с нитрозо-Р-солью, иммобилизованной в желатиновой пленке; появление желтой окраски ППУ в результате хемосорбционного взаимодействия с ионами NO_2^- ; изменение окраски индикаторных бумаг из желтой в красную и из желтой в фиолетовую при взаимодействии РИБ с ионами Co^{2+} и Cu^{2+} соответственно.

Экспериментальная часть

Реагенты, растворы, материалы, оборудование, методики исследования.

Все растворы готовили на дистиллированной воде, используя реагенты с квалификацией не ниже «ч.д.а.». Точную концентрацию ионов металлов в исходных растворах солей устанавливали трилонометрическим ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 [21]) и йодометрическим ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [22]) титрованием. Исходные растворы 1 моль/л NaF , 5 моль/л KSCN , 0.01 моль/л NaNO_2 и 0.03 моль/л нитрозо-Р-соли готовили по точной навеске. Требуемые значения pH в растворах создавали добавками кислот (H_2SO_4 , HCl) или ацетатным буферным раствором, приготовленным из одномолярных растворов уксусной кислоты и NaOH .

Реагентные индикаторные бумаги¹. В работе использовали два вида индикаторной бумаги на основе эпоксицианированной целлюлозы: РИБ-Сu-Тест с ковалентно закрепленным формазаном и РИБ-Со-Тест. В процессе изготовления индикаторной бумаги на кобальт реагент 1-нитрозо-2-нафтол вводили путем смешанной иммобилизации — ковалентной и адсорбционной [2]. Для определения меди(II) образцы РИБ размером 1×1 см погружали на 10 с в исследуемый раствор с pH 4.6, а для определения кобальта(II) — на 5 с в раствор с pH 6.6. Образцы РИБ-Сu-Тест меняли окраску из желтой в фиолетовую, РИБ-Со-Тест — из желтой в красную. Образцы бумаги вынимали из раствора и подсушивали на воздухе в чашке Петри, расположив квадратики мокрой бумаги наклонно (на ребро) на фильтровальной бумаге.

Пенополиуретан. Тест-средства для определения ионов Co^{2+} и Fe^{3+} с KSCN и хемосорбционного определения нитритов готовили из листового пенополиуретана на основе смешанных эфиров марки 2240 по методикам, описанным в [1, 23]. Сорбент использовали в виде таблеток диаметром 16 мм, толщиной 7-10 мм, массой 0.03-0.05 г. Таблетки ППУ очищали, выдерживая 30 мин в растворах 0.1 моль/л H_2SO_4 (для дальнейшего определения Co^{2+}), 0.1 моль/л HCl (для Fe^{3+}), 5 моль/л HCl (для NO_2^-); затем последовательно промывали водой до pH 5-6, ацетоном, отжимали между листами фильтровальной бумаги, сушили на воздухе и хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте.

Для приготовления цветовой шкалы и определения кобальта(II) в мерных колбах вместимостью 25 мл последовательно смешивали требуемый объем раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 2 мл раствора KSCN , 2 мл раствора NaF , 2 мл раствора 0.2 моль/л H_2SO_4 (для создания pH~2) и доводили водой до метки. Для приготовления цветовой шкалы и определения железа(III) смешивали аликвоту раствора FeCl_3 ; 2 мл раствора KSCN , дополнительно очищенного от примесей ионов Fe^{3+} с помощью подготовленных к

¹Автор статьи выражает благодарность Островской Вере Михайловне, профессору лаборатории проблем аналитической химии Института общей и неорганической химии им. Курнакова Н.С. РАН (г. Москва), за предоставленные образцы реагентных индикаторных бумаг.

работе таблеток ППУ; 2 мл раствора 0.4 моль/л HCl (для создания pH~1.5) и доводили водой до метки. Для приготовления цветовой шкалы и определения NO_2^- кроме аликвоты раствора NaNO_2 в колбы вносили 10 мл раствора 3 моль/л HCl (для создания pH~0.1) и доводили водой до метки. Приготовленные растворы переливали в конические колбы вместимостью 100 мл, в каждую колбу погружали по одной таблетке ППУ, из таблеток удаляли пузырьки воздуха с помощью стеклянной палочки, колбы закрывали пробками и встряхивали на механическом смесителе в течение 30 мин при определении Co^{2+} , 15 мин — Fe^{3+} и 25 мин при определении NO_2^- . Окрашенные таблетки вынимали из растворов и сушили на воздухе. Исходные белые таблетки становились голубыми в случае определения Co^{2+} , красными в случае Fe^{3+} и лимонно-желтыми при определении NO_2^- .

Желатиновые пленки применяли в качестве материала-носителя для определения ионов Co^{2+} с натриевой солью 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (нитрозо-Р-солью, НРС). Для изготовления чувствительных элементов использовали фотографическую пленку для офсетной печати фирмы AGFA с толщиной желатинового слоя ~ 20 мкм [24], из которого полностью удаляли галогениды серебра. Образцы пленок размером 2.5×3.5 см были бесцветными и прозрачными. Извлечение реагента в желатиновую матрицу проводили из солянокислого раствора (pH 2) с молярной концентрацией НРС $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Пленки погружали в раствор на 30 мин, затем извлекали из раствора и сушили на воздухе в чашке Петри, расположив наклонно (на ребро) на фильтровальной бумаге. Равномерно окрашенные в желтый цвет образцы хранили при комнатной температуре в темном закрытом месте. Для приготовления цветовой шкалы и определения кобальта(II) пленки с реагентом погружали на 20 мин в растворы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, в которых поддерживали постоянное значение pH 2 (HCl). В результате процесса комплексообразования ионов Co^{2+} с НРС в желатиновой матрице пленки становились красно-коричневого цвета разной интенсивности, их сушили на воздухе.

Все наблюдения с сорбентами проводили при дневном освещении в условиях рассеянного света, значение освещенности в помещении составляло 500-600 лк. Сопоставление интенсивности окраски тест-образцов с цветовой шкалой проводили, размещая шкалу и исследуемый образец на листе белой или цветной (в случае ППУ) бумаги.

Цветометрические измерения. Диффузное отражение таблеток ППУ и образцов РИБ измеряли на спектрофотометре СФ-2000¹. Таблетки и образцы индикаторной бумаги закрепляли на приставке, отражение измеряли относительно белой таблетки очищенного ППУ или образца белой плотной бумаги в интервале длин волн от 400 до 700 нм. С помощью программного обеспечения, прилагаемого к спектрофотометру,

¹Автор статьи выражает благодарность Бондаренко Яне Анатольевне, сотруднице ГНУ НТК «Институт Монокристаллов» НАН Украины (г. Харьков), за помощь в проведении измерений.

для всех окрашенных сорбентов получали цветометрические характеристики и значения общего цветового различия ΔE .

Поглощение (пропускание) желатиновых пленок регистрировали на фотоколориметре КФК-3, закрепляя пленки в держателе непосредственно в кюветном отделении прибора. Пленки с иммобилизованным реагентом и с комплексом фотометрировали против неокрашенного образца. Для нахождения координат цвета X , Y , Z использовали метод избранных координат [17, 25]. Для каждой координаты получали по 30 значений светопропускания (T , %) при заданных длинах волн λ_i , суммировали и умножали на соответствующие коэффициенты:

$$X=0.03269 \sum T(\lambda_{ix}), \quad Y=0.03333 \sum T(\lambda_{iy}), \quad Z=0.03938 \sum T(\lambda_{iz}).$$

Зная величины X , Y , Z , вычисляли координаты L , A , B и общее цветовое различие по формулам:

$$L = 116(Y/Y_0)^{1/3} - 16, \quad (1)$$

$$A = 500[(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}], \quad (2)$$

$$B = 200[(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}], \quad (3)$$

$$\Delta E = [(L_0 - L)^2 + (A - A_0)^2 + (B - B_0)^2]^{1/2}, \quad (4)$$

где L , A , B , L_0 , B_0 , A_0 — координаты цвета определяемого образца и образца сравнения соответственно.

Результаты и их обсуждение

1. Метрологические характеристики тест-систем — интервал ненадежности и предел определения.

Интервал ненадежности обнаружения продуктов тест-реакций и предел определения аналитов с помощью исследуемых тест-систем оценили согласно методикам, ранее использованным для различных тест-систем [26-28]. Диапазон концентраций аналитов, в котором имелись положительные и отрицательные результаты наблюдений появления окраски продукта тест-реакции, выявляли с помощью группы независимых наблюдателей. В табл. 1 приведены интервалы ненадежности (ИН) для всех выбранных тест-систем, здесь же приведены значения относительной ширины ИН (отношение разности верхней и нижней границ к значению нижней границы интервала). Именно величина относительной ширины ИН является более удобной характеристикой для сопоставления разных тест-систем [26]. Чем меньше интервал ненадежности, тем выбранная реакция «лучше в аналитическом смысле» [29]. Из трех тест-систем для определения Co^{2+} (табл. 1) наиболее узкий ИН характеризует тест-систему на основе ППУ.

Предел определения ионов с использованием цветовой шкалы (c_{lim}) вычислили как утроенное стандартное отклонение, экспериментально найденное вблизи этой величины (s_c). За ориентировочное значение c_{lim} приняли верхнюю границу интервала ненадежности, приготовили цветовую шкалу сравнения и тест-образец, отвечающий

раствору с заданной концентрацией иона. По цветовой шкале 15-18 наблюдателей оценили концентрацию аналита в растворе. Эксперимент повторили трижды. Из 48-53 результатов определений для каждой тест-системы по формулам (5-6) вычислили стандартное отклонение искомой концентрации и предел определения.

$$s_c = \sqrt{s_c^2} = \sqrt{\frac{\sum (c_{зад} - c_i)^2}{N-1}} \quad (5)$$

$$c_{lim} = 3s_c. \quad (6)$$

Таблица 1. Характеристики тест-систем

Определяемый ион	Реагент	Сорбент	Переход окраски	Цвет фона	Интервал не-надежности (ИН), мг/л	Относительная ширина ИН	c_{lim} , мг/л
Co^{2+}	НРС	желат. пленка	желтый-красно-коричн.	белый	0.10-0.22	1.2	0.24
Co^{2+}	РИБ-Со-Тест	бумага	желтый-красн.	белый	2.5-6.5	1.6	8.5
Cu^{2+}	РИБ-Си-Тест	бумага	желтый-фиолет.	белый	20-38	0.9	47
Fe^{3+}	KSCN	ППУ	появл. красн.	белый	0.010-0.016	0.6	0,017
Co^{2+}	KSCN	ППУ	появл. голуб.	белый	0.010-0.020	1.0	0.024
				желтый	0.010-0.020	1.0	0.027
NO_2^-	—	ППУ	появл. желт.	белый	0.020-0.070	2.5	0.084
				голубой	0.020-0.060	2.0	0.068

Более низкие значения c_{lim} характеризуют тест-системы на основе ППУ (табл. 1), что связано с более высокой степенью концентрирования определяемых компонентов в фазе пенополиуретана по сравнению с другими сорбентами.

Мы проверили, как влияет цвет фона на восприятие окраски продукта тест-реакции и на значение предела определения. Проанализировали две тест-системы на основе ППУ — для определения NO_2^- и Co^{2+} . Окрашенные таблетки ППУ рассматривали на фоне, цвет которого был дополнительным к цвету продукта реакции: в первом случае желтые таблетки рассматривали на голубом фоне, во втором случае голубые таблетки на желтом фоне. Для обеих тест-систем различие интенсивности окраски соседних образцов шкалы визуально воспринималось одинаково хорошо и на белом и на цветном фоне, хотя цветной фон придавал образцам дополнительный оттенок. Значение предела определения NO_2^- при визуальном тестировании модифицированных таблеток на голубом фоне ($\lambda_{\text{max}} \approx 620$ нм) снизилось на 19% по сравнению с белым фоном, а желтый фон ($\lambda_{\text{max}} \approx 445$ нм) при тестировании Co^{2+} в виде голубых тиоцианатных комплексов ухудшил результат — значение c_{lim} увеличилось на 12% (табл. 1). Однако эти изменения не превысили стандартное отклонение определяемой концентрации вблизи c_{lim} .

Авторы [10] наблюдали более заметное различие в окраске синих таблеток ППУ с сорбированным ассоциатом перхлорат-ионов с тионином, когда шкалу расположили на желтом фоне. Но авторы не дали рекомендаций, какой по светлоте и насыщенности цвет фона необходимо выбирать для повышения точности тест-методики. В монографии Е.А. Кириллова [17, с. 68] отмечается, что хроматический контраст проявляется заметнее на цветном фоне малой насыщенности и при условии, когда оба цвета имеют средний уровень светлоты. Сложно выполнить эти условия при выборе цветового фона для методик визуального тестирования, т.к. диапазон определяемого содержания аналита достаточно широкий и насыщенность цвета сорбата на шкале сравнения обычно изменяется от 20 до 60 % [15].

Для дальнейших исследований нами был выбран белый фон, так как ахроматический фон универсален по отношению ко всем цветам, он не придает образцам дополнительного оттенка и не мешает визуальному определению.

2. Построение цветовых шкал

Для пяти тест-систем на основе РИБ, ППУ и желатиновой пленки приготовили по четыре цветовые шкалы, концентрация определяемых ионов увеличивалась в геометрической прогрессии с коэффициентами $q=1.5$, $q=2$, $q=3$ и $q \approx 1.618$ (ряд Фибоначчи). Найденные значения пределов определения ионов позволили указать уровень концентрации, с которого можно начинать построение цветовой шкалы. Приготовление всех шкал повторили 2-3 раза. На основе цветометрических измерений для всех окрашенных сорбентов получили значения общего цветового различия ΔE и для каждого интервала концентраций на шкале вычислили разность:

$$\Delta E^* = \Delta E_{n+1} - \Delta E_n. \quad (7)$$

По величине шага цветоразличения на шкале (ΔE^*) установили, какая из шкал построена более правильно, т.е. является равноконтрастной.

Работоспособность шкал проверили и визуальным методом. С этой целью пятидесяти независимым наблюдателям задали вопрос: «Видите ли Вы различие в окраске соседних точек шкалы?», зафиксировали ответы и по результатам наблюдений вычислили частоту обнаружения различия окраски:

$$P(c) = n / N, \quad (8)$$

где n — число положительных ответов, N — общее число наблюдений.

Выбрали ту шкалу, для которой не менее 90% наблюдателей видели различие в окраске соседних образцов шкалы. Именно такая шкала обеспечит более высокую точность визуального тестирования.

Вычисленные значения ΔE^* и $P(c)$ для всех исследованных систем приведены в табл. 2-6. Можно заметить, что для тест-систем на основе пенополиуретана (табл. 2-4) более 90% наблюдателей видели различие в окраске сорбатов при $\Delta E^* \geq 4$, в случае хемосорбционного определения NO_2^- — при $\Delta E^* \geq 3$, т.е. оттенки желтого цвета на ППУ глаз различал лучше, чем оттенки голубого и красного. Для этой системы работоспособными оказались все шкалы в диапазоне концентраций NO_2^- от 0.1 до 1.6 мг/л, кроме шкалы с коэффициентом 1.5 (табл. 4).

В случае определения железа в виде красных, сорбированных на ППУ комплексов $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ следует выбрать шкалу с коэффициентом 2 или 3 в диапазоне концентраций $c(\text{Fe}^{3+}) = (0.02-0.8)$ мг/л (табл. 2). В этом диапазоне на шкале с $q=2$ шаг цветоразличения $\Delta E^* = 4-6$, а на шкале с $q=3$ — $\Delta E^* = 7-8$. Выше указанных концентраций наблюдали резкое увеличение интенсивности окраски таблеток, и требование равноконтрастности шкалы не выполнялось.

При определении кобальта в виде голубых тиоцианатных комплексов на ППУ наблюдали похожую ситуацию (табл. 3). Равноконтрастность шкалы с коэффициентом 2 соблюдалась в концентрационном интервале 0.03-0.5 мг/л ($\Delta E^* \approx 4$), при более высоких концентрациях значения ΔE^* резко возросли, однако более 90% наблюдателей видели различие окраски образцов на всем концентрационном интервале шкалы. Шкалы с коэффициентами $q=1.5$ и $q=1.618$ оказались неработоспособными при $c(\text{Co}^{2+}) < 0.5$ мг/л.

Для РИБ-Со-Тест (табл. 5) более различимы в окраске оказались образцы индикаторных бумаг на шкалах с коэффициентами 2 и 3, условие $P(c) > 90\%$ выполнялось при $\Delta E^* \geq 4$. Шкала с $q=1.5$ оказалась менее воспроизводимой по восприятию окраски тест-образцов, а на шкале, построенной в соответствии с рядом Фибоначчи, значение $P(c)$ не достигло 90%.

Таким образом, значение $\Delta E^* = 4$ можно принять в качестве граничного для визуального цветоразличения оттенков красного и голубого цветов на ППУ и оттенков красного цвета на желтом фоне бумаги, а значение $\Delta E^* = 3$ — для цветоразличения оттенков желтого цвета на ППУ. Если следовать рекомендациям [15], то для создания равноконтрастных цветовых шкал с шагом $\Delta E^* = 10$ концентрацию Fe^{3+} , Co^{2+} и NO_2^-

пришлось бы увеличивать более чем в 3 раза, что для практических целей нецелесообразно.

К довольно неожиданным результатам мы пришли при изучении тест-системы на основе желатиновой пленки для определения Co^{2+} в виде комплексов с нитрозо-Р-солью (табл. 6). Значение общего цветового различия для иммобилизованного комплекса практически не изменялось вплоть до середины концентрационных диапазонов всех шкал (до $c(\text{Co}^{2+}) \sim 1.5$ мг/л), при этом $\Delta E^* = 0$. При более высоких концентрациях комплекса разность ΔE^* не превысила значение 2.5. Однако на всем диапазоне исследуемых концентраций кобальта более 90% наблюдателей различали красно-коричневый цвет комплекса в образцах, расположенных в геометрической концентрационной прогрессии с $q=2$ и $q=3$. Таким образом, для тест-реакции Co^{2+} с НРС в прозрачной желатиновой пленке проверить равноконтрастность шкал и установить критерий цветоразличения не удалось, но визуальный метод позволил выбрать работоспособные шкалы.

Для данной системы мы проверили правильность визуального тест-определения Co^{2+} методом «введено-найдено» (табл. 7). Оказалось, что минимальный «разброс» результатов и более точная оценка концентрации были получены при использовании шкалы с коэффициентом $q=2$, при этом все результаты определения были ограничены одним интервалом шкалы.

Мы пришли к выводу, что нельзя сформулировать единых рекомендаций и единых критериев для построения цветовых шкал на основе различных сорбентов. При выборе оптимальной шкалы для визуального тестового анализа предпочтение следует отдать визуальному методу, в каждом конкретном случае нужно выбирать ту геометрическую концентрационную прогрессию и тот цвет фона, при которых более 90% большого числа наблюдателей (~50) будут различать по цвету соседние точки шкалы.

Таблица 2. Значения разности ΔE^* и частоты обнаружения различия окраски соседних точек на цветовых шкалах для тест-системы Fe^{3+} -SCN⁻-ППУ

Интервал $\Delta c(\text{Fe}^{3+})$, мг/л	$P, \%$ ($N=50$)	$\Delta E^* =$ $=\Delta E_{n+1} - \Delta E_n$	Интервал $\Delta c(\text{Fe}^{3+})$, мг/л	$P, \%$ ($N=50$)	$\Delta E^* =$ $=\Delta E_{n+1} - \Delta E_n$
$q=2$			$q=3$		
0-0.02	100	4	0-0.02	100	4
0.02-0.04	92	4	0.02-0.06	100	8
0.04-0.08	93	4	0.06-0.18	98	7
0.08-0.16	95	6	0.18-0.54	100	8
0.16-0.32	98	4	0.54-1.62	100	16
0.32-0.64	100	6			
0.64-1.28	100	14			

$q=1.5$			Ряд Фибоначчи		
0-0.02	100	4	0-0.02	100	4
0.02-0.03	68	2.5	0.02-0.03	70	3
0.03-0.05	60	3	0.03-0.05	63	2.5
0.05-0.07	44	2	0.05-0.08	85	3.5
0.07-0.10	72	2	0.08-0.13	89	4
0.10-0.15	94	6	0.13-0.21	86	3
0.15-0.23	96	4	0.21-0.34	87	3
0.23-0.34	90	6	0.34-0.55	85	3
0.34-0.51	89	3	0.55-0.89	91	5
0.51-0.77	88	4			

Таблица 3. Значения разности ΔE^* и частоты обнаружения различия окраски соседних точек на цветовых шкалах для тест-системы Co^{2+} -SCN $^-$ -ППУ

Интервал $\Delta c(\text{Co}^{2+})$, мг/л	$P, \%$ (N=50)	$\Delta E^* =$ $=\Delta E_{n+1} - \Delta E_n$	Интервал $\Delta c(\text{Co}^{2+})$, мг/л	$P, \%$ (N=50)	$\Delta E^* =$ $=\Delta E_{n+1} - \Delta E_n$
$q=2$			$q=3$		
0-0.03	95	4	0-0.03	95	4
0.03-0.06	94	4	0.03-0.09	97	4.5
0.06-0.12	90	4	0.09-0.27	100	6
0.12-0.24	91	4	0.27-0.81	100	16
0.24-0.48	97	6	0.81-2.3	96	15
0.48-0.96	96	16			
0.96-1.92	95	12			
$q=1.5$			Ряд Фибоначчи		
0-0.03	95	4	0-0.03	94	4
0.03-0.045	45	1	0.03-0.04	52	1
0.045-0.07	48	1	0.04-0.07	60	1
0.07-0.10	80	2	0.07-0.11	80	2
0.10-0.15	75	3	0.11-0.18	80	3
0.15-0.23	70	2.5	0.18-0.29	90	4
0.23-0.34	85	3.5	0.29-0.47	92	5
0.34-0.51	75	3	0.47-0.76	93	9
0.51-0.77	95	5	0.76-1.23	95	11
0.77-1.15	92	10	1.23-2.00	91	8

Таблица 4. Значения разности ΔE^* и частоты обнаружения различия окраски соседних точек на цветовых шкалах для тест-системы NO_2^- -ППУ

Интервал $\Delta c(\text{NO}_2^-)$, мг/л	$P, \%$ ($N=50$)	$\Delta E^* =$ $=\Delta E_{n+1} - \Delta E_n$	Интервал $\Delta c(\text{NO}_2^-)$, мг/л	$P, \%$ ($N=50$)	$\Delta E^* =$ $=\Delta E_{n+1} - \Delta E_n$
$q=2$			$q=3$		
0-0.1	100	4	0-0.1	100	4
0.1-0.2	100	8	0.1-0.3	100	9
0.2-0.4	100	6	0.3-0.9	100	7
0.4-0.8	100	4	0.9-2.7	62	3
0.8-1.6	100	4			
$q=1.5$			Ряд Фибоначчи		
0-0.10	100	4	0-0.1	100	4
0.10-0.15	100	5	0.1-0.2	100	8
0.15-0.23	100	5	0.2-0.3	100	5
0.23-0.34	100	5	0.3-0.5	100	3
0.34-0.51	92	3	0.5-0.8	100	3
0.51-0.76	86	3	0.8-1.3	92	3
0.76-1.14	52	2	1.3-2.1	14	1
1.14-1.71	70	2			

Таблица 5. Значения разности ΔE^* и частоты обнаружения различия окраски соседних точек на цветовых шкалах для тест-системы РИБ-Со-Тест

Интервал $\Delta c(\text{Co}^{2+})$, мг/л	$P, \%$ ($N=50$)	$\Delta E^* =$ $=\Delta E_{n+1} - \Delta E_n$	Интервал $\Delta c(\text{Co}^{2+})$, мг/л	$P, \%$ ($N=50$)	$\Delta E^* =$ $=\Delta E_{n+1} - \Delta E_n$
$q=2$			$q=3$		
0-10	92	10	0-15	98	8
10-20	90	5	15-45	100	7
20-40	94	4	45-135	90	6
40-80	94	5			
$q=1.5$			Ряд Фибоначчи		
0-7.5	78	7	0-8	80	7
7.5-11	72	2	8-13	82	3
11-17	58	2.5	13-21	79	2.5
17-25	78	2	21-34	89	3.5
25-38	90	4	34-55	82	3
38-57	64	2.5	55-89	80	3.5

Таблица 6. Значения разности ΔE^* и частоты обнаружения различия окраски соседних точек на цветовых шкалах для тест-системы Co^{2+} -НПС-желатиновая пленка

Интервал $\Delta c(\text{Co}^{2+})$, мг/л	$P, \%$ ($N=50$)	$\Delta E^* =$ $=\Delta E_{n+1} - \Delta E_n$	Интервал $\Delta c(\text{Co}^{2+})$, мг/л	$P, \%$ ($N=50$)	$\Delta E^* =$ $=\Delta E_{n+1} - \Delta E_n$
$q=2$			$q=3$		
0-0.3	98	0	0-0.3	97	0
0.3-0.6	100	0	0.3-0.9	100	0
0.6-1.2	92	0	0.9-2.7	100	2.5
1.2-2.4	94	2	2.7-8.1	98	4
2.4-4.8	96	2			
4.8-9.6	94	2			
$q=1.5$			Ряд Фибоначчи		
0-0.30	96	0	0-0.3	96	0
0.30-0.45	62	0	0.3-0.4	51	0
0.45-0.7	65	0	0.4-0.7	65	0
0.7-1.0	80	0	0.7-1.1	90	0
1.0-1.5	76	0	1.1-1.8	92	0.5
1.5-2.3	96	2	1.8-2.9	96	1.5
2.3-3.4	85	2	2.9-4.7	96	2
3.4-5.1	79	1.5	4.7-7.6	88	2.5
5.1-7.7	100	3			

Таблица 7. Результаты определения Co^{2+} с использованием цветовой шкалы на основе желатиновой пленки ($N=6$)

Шкала (табл. 6), q	$c(\text{Co}^{2+})$, мг/л		Число интервалов шкалы, в которые попадали ответы наблюдателей	Доверительный интервал Δc , мг/л
	Введено	Найдено		
1,5	1.3	1.5	2	1.0-2.3
2		1.2	1	0.9-1.8
3		1.1	1	0.9-2.7
Фибоначчи		1.4	2	0.7-1.8
1,5	3.3	3.7	2	2.3-5.1
2		3.6	1	2.4-4.8
3		3.6	1	2.7-8.1
Фибоначчи		4.1	2	2.9-7.6

3. Представление результатов визуального тестирования

Цветовая шкала, построенная в геометрической прогрессии $c_{n+1}=qc_n$, не является равномасштабной, величина каждого последующего интервала на шкале увеличивается по сравнению с предыдущим в q раз. Только на логарифмической шкале получаются равные по величине интервалы $\Delta \lg c = \lg c_{n+1} - \lg c_n = \lg q$, внутри которых результаты определения распределены симметрично относительно середины и должны подчиняться логнормальному закону.

Эти положения были подтверждены в работе [8]. Проводя статистическую коррекцию градуировочной шкалы на основе блистерных капельно-таблетных средств, привлекая большое число «наивных» наблюдателей, авторы установили, что на шкале, построенной в геометрической прогрессии с $q=2$, центр распределения результатов визуального определения концентрации PO_4^{3-} был смещен относительно центра интервалов шкалы. Интервалы шкалы разбили на меньшие отрезки, $c_{n+1}=1.41c_n=2^{1/2}c_n$, получили большой массив данных правильных и смещенных оценок искомых концентраций и описали экспериментальную кривую распределения погрешностей функцией полимодального логнормального распределения, рассматривая в качестве аргумента $\lg c$. Но авторы так и не указали, концентрационную шкалу с каким коэффициентом они будут использовать в дальнейшем; не ясным осталось, что именно скорректировали авторы на цветовой шкале, т.к. в интервалы шкалы с $q=1.41$ попадало только 44% правильных определений, с $q=2$ — 84%, с $q=3$ — 94%.

Экспериментаторы, получая результаты визуального тест-определения, нередко сталкиваются с, казалось бы, парадоксальными ситуациями. В табл. 8 представлены результаты тест-определения меди(II) с использованием индикаторной бумаги РИБ-Си-Тест. Пять образцов бумаги погружали в раствор с известной концентрацией $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, и пять наблюдателей по цветовой шкале оценивали содержание меди в растворе. Такой эксперимент повторили несколько раз, в таблице приведены наиболее показательные результаты: I и V наблюдатели по результатам пяти тестирований определили одинаковое содержание меди в растворе, у остальных трех наблюдателей — одинаковые средние с одинаковым разбросом. Можно ли сказать, что первый и пятый усредненные результаты получены с нулевой погрешностью? Как объединить полученные результаты? Q-критерий и критерий Кохрена в этом случае не работают.

Таблица 8. Результаты тест-определения Cu^{2+} в стандартных растворах с использованием индикаторных бумаг РИБ-Медь-Тест

Шкала: 0, 55, 110, 220 мг/л;

$c(\text{Cu}^{2+})_{\text{введ.}} = 70 \text{ мг/л}$

Наблю- датель	$c(\text{Cu}^{2+})_{\text{найд.}}, \text{ мг/л}$					\bar{c} мг/л	s_c^2
I	83	83	83	83	83	83	0
II	83	83	83	55	83	77.4	31.4
III	83	83	83	55	83	77.4	31.4
IV	83	83	83	55	83	77.4	31.4
V	83	83	83	83	83	83	0

Мы пришли к выводу, что традиционный подход к обработке результатов анализа, полученных с помощью концентрационных цветовых шкал, применять нельзя и предлагаем для представления результатов визуального тест-определения применять статистику интервальных данных, в которой элементами выборки являются не числа, а интервалы. Методы статистики интервальных данных применяют при решении традиционных эконометрических задач, в инновационном менеджменте [30], в биометрии [31].

При увеличении объема выборки (числа параллельных определений) длина интервалов на шкале не меняется, т.е. значение N будет сказываться только на точности оценки среднего. Диапазон распределения (разброса) результатов определения будет ограничиваться либо реперными точками шкалы, либо средними значениями соседних интервалов на шкале. По аналогии с привычным термином, будем называть этот диапазон доверительным интервалом, хотя это не совсем правильно.

Пусть для визуального тестирования приготовлена шкала:

$$0; \quad c_1; \quad c_2; \quad c_3.$$

По результатам анализа возможны такие варианты представления среднего результата и доверительного интервала:

1. Если N результатов определения попали в интервал шкалы c_1-c_2 , тогда средний результат вычисляют как $\Sigma c_i / N$, а доверительный интервал для него нужно указывать от c_1 до c_2 .

2. Если все результаты определения и, следовательно, средний результат совпали со значением концентрации на шкале, например с c_2 , то границы доверительного интервала нужно указывать от середины интервала, находящегося слева от c_2 , до середины интервала, находящегося справа от c_2 , т.е. от $(c_1+c_2)/2$ до $(c_2+c_3)/2$.

3. Если часть результатов определения (n_1) отвечает интервалу (c_1-c_2) , а часть результатов (n_2) — соседнему интервалу (c_2-c_3) , то, согласно [31], вычисляют два

$$\bar{c} = \frac{n_1 \bar{c}_1 + n_2 \bar{c}_2}{n_1 + n_2}$$

средних результата $\overline{c}_1 = \Sigma c_i / n_1$, $\overline{c}_2 = \Sigma c_j / n_2$ и вычисляют итоговый средний результат с учетом весов двух средних:

или:
$$\overline{c} = (\Sigma c_i + \Sigma c_j) / (n_1 + n_2).$$

Доверительный интервал в этом случае нужно указывать от c_1 до c_3 , т.е. доверительный интервал включает два соседних диапазона на шкале. Получив такой результат, следует задуматься о правильном выборе цветовой шкалы.

Результаты определения Co^{2+} , представленные в табл. 7, были вычислены с учетом приведенных правил. Для двух стандартных растворов было приготовлено по два контрольных образца пленок и три наблюдателя оценивали концентрацию Co^{2+} , используя четыре шкалы сравнения (диапазоны концентраций на шкалах указаны в табл. 6). Прокомментируем некоторые результаты. Задавая концентрацию кобальта 1.3 мг/л, по шкале с рядом Фибоначчи были получены следующие шесть результатов определения: 0.9, 1.1, 1.4, 1.4, 1.8, 1.8 мг/л со средним значением 1.4 мг/л. Полученные результаты отвечали двум концентрационным диапазонам шкалы: 0.7-1.1 и 1.1-1.8 мг/л, поэтому доверительный интервал для среднего результата указали от 0.7 до 1.8 мг/л. По шкале с коэффициентом $q=2$ все результаты определения и средний результат совпали со значением 1.2 мг/л (с реперной точкой шкалы), поэтому доверительный интервал ограничили серединами диапазонов, окружающих найденную концентрацию — от 0.9 до 1.8 мг/л. Для контрольных образцов с концентрацией кобальта 3.3 мг/л по шкалам с коэффициентами $q=2$ и $q=3$ было найдено одинаковое среднее значение искомой концентрации 3.6 мг/л, но доверительный интервал в первом случае оказался уже, чем во втором случае. Таким образом, для рассматриваемой тест-системы более точные результаты определения с меньшим доверительным интервалом были получены, используя цветовую шкалу с коэффициентом $q=2$.

Выводы

На примере пяти тест-систем проанализированы два подхода к построению цветовых шкал: применение инструментального метода цветометрии, позволяющего оценить равноконтрастность шкалы, и визуального метода, позволяющего формировать цветовую шкалу на основе восприятия различия цвета соседних образцов шкалы большим числом наблюдателей. Установлено, что критерий визуального цветоразличения $\Delta E^* \geq 10$ не является универсальным для модифицированного пенополиуретана и реагентной индикаторной бумаги, его нельзя применить для окрашенных прозрачных желатиновых пленок. При выборе оптимальной цветовой шкалы для визуальной колориметрии предпочтение следует отдать визуальному методу. Показано, что точность результата тестирования напрямую связана с используемой цветовой шкалой. Для представления результата тестового анализа

предложено применять статистику интервальных данных; рекомендуется указывать число параллельных определений, средний результат и доверительный интервал (интервал разброса результатов).

Список литературы

- [1] Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. Москва: Изд. «Эдиториал УРСС», (2002) 302.
- [2] Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. Москва, (2002) 226.
- [3] Кравченко М.С., Осыка В.Ф. Унифицированные методы исследования качества вод. Тестовые методы анализа. Москва: СЭВ, постоянная комиссия по сотрудничеству в области охраны окружающей среды, (1990) 120.
- [4] Шишкин Ю.Л., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М., Бадакова С.А., Пяткова Л.Н. Применение сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для количественного определения сорбированных веществ. Журн. аналит. химии. 59(2) (2004) 119-124.
- [5] Наджафова О.Ю., Лагодзинская С.В., Сухан В.В. Индикаторная бумага для тест-определения алюминия в растворах. Журн. аналит. химии. 56(2) (2001) 201–205.
- [6] Островская В.М. О максимальной погрешности визуального тестирования воды реагентными индикаторными средствами. Журн. аналит. химии. 54(11) (1999) 1126-1133.
- [7] Князев Д.А., Иванов В.М., Самохвалов С.Г., Золотов Ю.А., Маркина В.М., Князев В.Д. Блистерные капельно-таблетные тесты на нитраты и нитриты. Журн. аналит. химии. 57(1) (2002) 85–92.
- [8] Князев Д.А., Жевнеров А.В., Иванов В.М., Князев В.Д. Коррекция градуировочной шкалы для визуального полуколичественного экспресс-определения фосфат-ионов в сельскохозяйственных объектах. Журн. аналит. химии. 61(12) (2006) 1249–1253.
- [9] Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. Москва: Химия, (1968) 388.
- [10] Экспериандова Л.П., Химченко С.В. Ряд Фибоначчи в тест-анализе и граница зрительного восприятия. Методы и объекты химического анализа. 3(1) (2008) 113-116.
- [11] Иванов В.М., Морозко С.А., Качин С.В. Тест-методы в аналитической химии. Обнаружение и определение кобальта иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. Журн. аналит. химии. 49(8) (1994) 857-861.
- [12] Иванов В.М., Морозко С.А., Сабри Массуд. Тест-методы в аналитической химии. Реакция на уран (IV) и его определение методом спектроскопии диффузного отражения. Журн. аналит. химии. 50(12) (1995) 1280–1287.
- [13] Морозно С.А., Иванов В.М. Тест-методы в аналитической химии. Раздельное определение меди и цинка методом цветометрии. Журн. аналит. химии. 52(8) (1997) 858-865.

- [14] Кузнецова О.В. Применение иммобилизованных органических реагентов в сорбционно-оптических и химических тест-методах: Автореферат дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / МГУ им. М.В. Ломоносова. Москва, (2000) 23.
- [15] Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы. Успехи химии. 70(5) (2001) 411-428.
- [16] Алюкаева А.Ф., Иванов В.М., Цыцарин А.Г. Тестирование и цветометрическое определение железа(II, III) в форме сорбатафенантролината железа(II). Журн. аналит. химии. 57(11) (2002) 1197-1201.
- [17] Кириллов Е.А. Цветоведение. Москва: Легпромбытиздат, (1987) 128.
- [18] Запорожец О.А., Иванько Л.С., Быкова Л.В., Мостовая Н.А. Сорбционно-спектрофотометрическое и тест-определение цинка(II) в виде разнолигандного комплекса с 1,10-фенантролином и бромфеноловым синим. Журн. аналит. химии. 59(1) (2004) 29–34.
- [19] Запорожец О.А., Цюкало Л.Е. Тест-определение свинца и цинка в воде с использованием иммобилизованного на кремнеземе ксиленолового оранжевого. Журн. аналит. химии. 59(4) (2004) 434–439.
- [20] Запорожець О.А., Качан І.А., Зінько Л.С., Євлаш Ю.П., Шевченко С.І. Твердофазні аналітичні реагенти на основі іммобілізованих на кремнеземах гетерополікислот та їх іонних асоціатів. Вісн. Харк. нац. ун-ту. Хімія. 15(38) № 770 (2007) 155-162.
- [21] Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Москва: Мир, (1975) 536.
- [22] Бугаєвський О.А., Дрозд А.В., Науменко В.А., Юрченко О.І. Навчальний посібник. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Харків: ХДУ, (1999) 140.
- [23] Дмитренко С.Г. Сорбционно-фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов. Москва: МГУ, (2003) 30.
- [24] Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Ленинград: Химия, (1980) 672.
- [25] Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. Том 1. Основные методы. Москва, (1987) 592.
- [26] Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П., Островская В.М. Предел обнаружения в тестовом анализе. Влияющие факторы. Журн. аналит. химии. 60(10) (2005) 1102–1109.
- [27] Никитина Н.А. Тест-методы химического анализа с визуальной индикацией: метрологическое обеспечение, новые тест-системы: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / ХНУ им. В.Н. Каразина. Харьков, (2006) 140.
- [28] Островская В.М., Решетняк Е.А., Немец Н.Н., Шевченко В.Н. Определение алюминия в природных водах тест-полосами на основе алюминона. Методы и объекты химического анализа. 4(1) (2009) 85-91.

- [29] Комарь Н.П. Математическая оценка чувствительности химических реакций. Труды науч.-исслед. ин-та химии Харьк. гос. ун-та. 8(1951) 143-148.
- [30] Орлов А.И. Эконометрика. Москва: Экзамен, (2002) 576.
- [31] Лакин Г.Ф. Биометрия. Москва: Высш. шк., (1990) 352.



Решетняк Елена Александровна (1954 г. рождения) окончила Харьковский государственный университет имени А.М. Горького (ныне ХНУ имени В.Н. Каразина) и с 1977 г. работает на кафедре химической метрологии, в настоящее время является доцентом кафедры. В 1989 г. под руководством Л.П. Логиновой защитила кандидатскую диссертацию «Влияние ионной среды на результаты ионометрии многокомпонентных систем». В настоящее время научные интересы Решетняк Е.А. включают метрологическое обеспечение визуального

тестового анализа, приготовление образцов сравнения для бинарного тестирования загрязнителей в водах сложного состава, построение цветовых шкал сравнения, оценку аддитивности и селективности политестов, изучение тест-реакций в отвержденном желатиновом геле, создание новых тест-систем; сорбционно-спектроскопические методы анализа, цветометрию. Под руководством Е.А. Решетняк защищена одна кандидатская диссертация. Соавтор монографии, 27 статей, патента, 6 научно-методических изданий кафедры, более 60 тезисов докладов.

Web-page: <http://www-chemistry.univer.kharkov.ua/staff/reshetnyak>